

**FULL-COLOR TONER**

**Patent number:** JP10268558  
**Publication date:** 1998-10-09  
**Inventor:** ITO KOICHI; IWASAKI HITOSHI; TAJIRI TAKAYUKI  
**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO  
**Classification:**  
- **international:** G03G9/087; G03G9/09  
- **european:**  
**Application number:** JP19970072471 19970325  
**Priority number(s):** JP19970072471 19970325

**Report a data error here**

**Abstract of JP10268558**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyester-based full-color toner having sharp melt property, fixing property, color developing property, blocking resistance and excellent durability without melt sticking to be used for an electrophotographic printing method, electrostatic printing method, etc.  
**SOLUTION:** This toner consists of (a) $\geq$ 90 mol.% bivalent carboxylic acid component to the whole acid component and (b) $\geq$ 90 mol.% aliphatic diol component to the whole acid component. The toner contains a polyester resin having  $\geq$ 5000 weight average mol.wt. Mw,  $\geq$ 1.8 ratio of Mw/Mn in the mol.wt. distribution, 50 to 70 deg.C glass transition temp., 95 to 150 deg.C softening temp., and  $\leq$ 15 mgKOH/g acid value.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-268558

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/087  
9/09

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 3 1

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-72471

(22) 出願日 平成9年(1997)3月25日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 伊藤 弘一

愛知県豊橋市牛川通4丁目1-2 三菱レ  
イヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 岩崎 等

愛知県豊橋市牛川通4丁目1-2 三菱レ  
イヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 田尻 象運

愛知県豊橋市牛川通4丁目1-2 三菱レ  
イヨン株式会社豊橋事業所内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 フルカラートナー

(57) 【要約】

【課題】 電子写真印刷法、静電荷印刷方法等に用いられるシャープメルト性、定着性、発色性、耐ブロッキング性、そして融着が無く、耐久性に優れたポリエステル系フルカラートナー。

【解決手段】 全酸成分に対して90モル%以上の2価カルボン酸成分(a)と、全酸成分に対して90モル%以上の脂肪族ジオール成分(b)とからなり、重量平均分子量M<sub>w</sub>が5000以上、分子量分布M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.8以上、ガラス転移温度が50℃~70℃、軟化温度が95~150℃、酸価が15mgKOH/g以下であるポリエステル樹脂を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全酸成分に対して90モル%以上の2価カルボン酸成分(a)と、全酸成分に対して90モル%以上の脂肪族ジオール成分(b)とからなり、重量平均分子量Mwが5000以上、分子量分布Mw/Mnが1.8以上、ガラス転移温度が50℃～70℃、軟化温度が95～150℃、酸価が15mgKOH/g以下であるポリエステル樹脂を含有することを特徴とするフルカラートナー。

【請求項2】 さらに、(c)3価以上の多価化合物成分を全酸成分に対して10モル%以下の範囲で含有していることを特徴とする請求項1記載のフルカラートナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真印刷法、静電荷印刷方法等に用いられるシャープメルト性、定着性、発色性、耐ブロッキング性、そして耐久性に優れたフルカラートナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】静電荷像より画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像が予め摩擦により帯電させたトナーによって現像された後に定着される。定着は現像によって得られたトナー像に対し、加圧及び加熱されたローラーによって行われる。カラー画像を得るためには、上述の現像工程において、約4色のトナーを転写紙に付着させた後、定着工程においてヒートローラーにより、各色のトナーを溶融混合しながら発色させ、定着させる。このような現像プロセスのもと、トナーに対しては、現像工程では安定した画像を得るための画像安定性、定着工程では定着性に加えて発色性が求められる。さらに、トナー貯蔵時にはトナーが凝集しないための耐ブロッキング性も必要である。従来から、フルカラートナー及びそのベース樹脂には、異なった色のトナーを用いてカラー画像を得るため定着画像の発色性、発色性をより効率的に行うためのシャープメルト性、そして紙或いはOHPへの定着性等の性能が強く要求されている。さらに、近年では非磁性1成分システムに適したトナーが求められており、ブレード上で融着の生じない、強度のあるトナー及びそのベース樹脂が必要となっている。このようなフルカラートナーとしては、結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いたものが一般的であり、シャープメルト性、定着性に関しては、トナー及びベース樹脂の分子量及び軟化温度を低くすることにより対処してきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、そのようなものであると、トナー及び樹脂の強度が損なわれ、トナーが融着或いはフィルミングを生じる問題がある。そこで、架橋剤の導入或いは樹脂のガラス転移温度の高

温化等によって強度アップをする方法で対処してきたが、目標とするレベルには未だ至っていない。本発明の目的は、電子写真印刷法、静電荷印刷方法等に用いられるシャープメルト性、定着性、発色性、耐ブロッキング性、そして融着が無く、耐久性に優れたポリエステル系フルカラートナーを提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のフルカラートナーは、全酸成分に対して90モル%以上の2価カルボン酸成分(a)と、全酸成分に対して90モル%以上の脂肪族ジオール成分(b)とからなり、重量平均分子量Mwが5000以上、分子量分布Mw/Mnが1.8以上、ガラス転移温度が50℃～70℃、軟化温度が95～150℃、酸価が15mgKOH/g以下であるポリエステル樹脂を含有することを特徴とするものである。さらに、(c)3価以上の多価化合物成分を全酸成分に対して10モル%以下の範囲で含有していることが好ましい。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明のフルカラートナーは、それに含まれる結着樹脂として特殊なものをを用いることに特徴がある。本発明における2価カルボン酸成分(a)としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、セバシン酸、イソデシル琥珀酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、及びこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステルなど及びこれらの酸無水物が挙げられ、好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸である。これらは、それぞれ単独で使用しても、複数組み合わせ使用しても良い。特に、得られるフルカラートナーが、樹脂と比べ増粘傾向を示す場合には、イソフタル酸を必須成分とすることが好ましい。本発明において2価カルボン酸成分(a)の含有量は、全酸成分に対して90モル%以上であり、好ましくは95モル%以上、より好ましくは97モル%以上である。2価カルボン酸成分(a)が90モル%未満の樹脂を用いたフルカラートナーは、発色性が劣る傾向にある。

【0006】本発明における脂肪族ジオール成分(b)としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコールなどが挙げられ、なかでも、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオールが好ましい。これらは単独または混合で使用される。本発明における脂肪族ジオール成分(b)の含有量は、全酸成分に対して90モル%以上であり、これが90モル%未満の樹脂では重合度が十分に上がらず分子量が低くなる傾向にあり、これを用いたフルカラートナーは、耐久性が劣る傾向にある。好ましくは95モル%以上であり、より好ましくは97モル%以上である。

【0007】さらに、ポリエステル樹脂の樹脂強度を高

くし、フルカラートナーの画像安定性を向上させるとともに、ポリエステル樹脂の分子量、分子量分布および溶解特性のバランス性を良好にしフルカラートナーの画像特性を向上させるため、多価化合物成分(c)を添加することが好ましい。その3価以上の多価化合物成分

(c)としては、例えば3価以上の多価カルボン酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物などを挙げることができる。また、多価アルコール成分として、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサテトラロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられる。特に好ましくはトリメリット酸及び又はその酸無水物、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンである。これら3価以上の多価カルボン酸成分と3価以上の多価アルコール成分は、それぞれ単独で使用しても、複数組み合わせても良い。また、本発明におけるこれら3価以上の化合物成分(c)の含有量は、全酸成分に対して10モル%以下の範囲で含有させることが好ましく、より好ましくは7モル%以下であり、特に好ましくは5モル%以下である。成分(c)の含有量が10モル%を越える領域の樹脂を用いたフルカラートナーは発色性に劣る傾向にある。また、耐久性を維持し、発色性とシャープメルト性を強く要求する場合にはこれら化合物成分を使用しなくても良い。

【0008】本発明における樹脂の製造においては、上記成分(a)と(b)またはさらに、(c)を反応容器に投入し、加熱昇温して、エステル化反応、又はエステル交換反応を行う。このとき、必要に応じて硫酸、チタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン等の通常エステル化反応またはエステル交換反応で使用されるエステル化触媒、エステル交換触媒を使用することができる。次いで、常法に従って該反応で生じた水又はアルコールを除去する。その後、引き続き重合反応を実施するが、このとき150mmHg以下の真空中でジオール成分を留出除去させながら重合(縮重合)を行う。また、重合に際しては通常公知の重合触媒、例えばチタンブトキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムなどを用いることができる。また、重合温度、触媒量については特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に設定すれば良いが、本発明においては三酸化アンチモンと酢酸亜鉛の組み合

わせが良い。これら金属触媒の使用量として、全酸成分に対して5000ppm以下が好ましく、より好ましくは3000ppm、特に好ましくは2500ppm以下である。これら金属触媒量が5000ppmを越える樹脂は着色が生じるため、フルカラートナーの色調が悪化する傾向にある。

【0009】本発明のフルカラートナーに使用される樹脂は、重量平均分子量Mwが5000以上、分子量分布Mw/Mnが1.8以上であり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が50℃~70℃、軟化温度が95~150℃、そして酸価が15mgKOH/g以下であることが特徴である。分子量分布Mw/Mnが1.8未満の樹脂を用いたフルカラートナーは、耐久性が劣る傾向にあり、好ましくは2~30の範囲であり、より好ましくは2~20の範囲である。重量平均分子量Mwが5000未満の樹脂を用いたフルカラートナーは、耐久性が劣る傾向にあり、好ましくは7000~100000の範囲であり、より好ましくは9000~70000の範囲である。また、軟化温度が95℃未満の樹脂を用いたフルカラートナーは、耐久性が劣る傾向にあり、逆に150℃を越える樹脂を用いたフルカラートナーは発色性が劣る傾向にある。より好ましい軟化温度は、100℃~140℃、特に好ましくは100~130℃である。

【0010】さらに、酸価が15mgKOH/gを越える樹脂を用いたフルカラートナーは耐湿性が劣る傾向にあり、好ましくは0.5~10mgKOH/gの範囲であり、より好ましくは1~5mgKOH/gの範囲である。また、ガラス転移温度が50℃未満の樹脂を用いたフルカラートナーは貯蔵安定性と耐久性が劣る傾向にあり、逆に、70℃を越える樹脂を用いたフルカラートナーは定着性が劣る傾向にある。より好ましくは52~68℃、特に好ましくは54~66℃である。また、本発明におけるフルカラートナーのポリエステル樹脂は、カールフィッシャーにより測定された水分率が0.5%以下であることが望ましい。水分率が0.5%を越えるポリエステル樹脂を用いた場合、フルカラートナーの軟化温度、耐湿性に影響を及ぼす傾向にある。

【0011】本発明におけるフルカラートナーには、上記樹脂を用いるとともに荷電制御剤、着色剤、離型剤、そして、流動改質剤などの添加剤を用いることができる。本発明のフルカラートナーにおける荷電制御剤としては、特に制限はなく、周知の電子写真用に用いられている荷電制御剤を使用することができる。負帯電性の荷電制御剤としては例えば、含金属アゾ染料としては、オリエント化学社製のボントロンS-31、ボントロンS-32、ボントロンS-34、ボントロンS-36等、保土ケ谷化学社製のアイゼンスピロブラックTVH等、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体としては、オリエント化学社製のボントロンE-85等、四級アンモニウム塩としては、ヘキスト社製のCopy Charge NXVP

434等、銅フタロシアニン染料等が挙げられる。また、正帯電性の荷電制御剤としては例えば、イミダゾール誘導体として、四国化成社製のPLZ-2001 PLZ-8001等、トリフェニルメタン誘導体としてヘキスト社製のCopy Charge BLUE PR等、四級アンモニウム塩として、オリエント化学社製のボントロンP-51、ヘキスト社製のCopy Charge PXVP435、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド等、ポリアミン樹脂として、オリエント化学社製のAFP-B等が挙げられる。本発明では以上の荷電制御剤を1種または2種以上を使用することができる。また、主荷電制御剤と逆極性の荷電制御剤との併用も可能である。荷電制御剤はフルカレートナー結着剤となる樹脂に対して0.2~7重量%の範囲で使用され、特に好ましくは0.5~5重量%である。荷電制御剤が0.2重量%未満のフルカレートナーは、十分な帯電量が得られない傾向にある。逆に荷電制御剤が7重量%を超えるフルカレートナーは、発色性が劣る傾向にある。

【0012】本発明におけるフルカレートナーの着色剤としては、一般に使用されているカーボンブラック、有彩色の顔料及び染料が使用でき、特に限定はない。カレートナーの場合には、例えば、C.I.ソルベントイエロー21、C.I.ソルベントイエロー77、C.I.ソルベントイエロー114、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ソルベントレッド19、C.I.ソルベントレッド49、C.I.ソルベントレッド128、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド13、C.I.ピグメントレッド22、C.I.ピグメントレッド48・2、C.I.ディスパースレッド11、C.I.ソルベントブルー25、C.I.ソルベントブルー94、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー15・3等が挙げられる。上述の着色剤の使用量は、フルカレートナーの結着剤である樹脂に対して0.5~10重量%であり、特に好ましくは1~8重量%である。着色剤が0.5重量%未満のフルカレートナーは、樹脂の着色による影響が強いため、発色性が劣る傾向にある。逆に着色剤が10重量%を超えるフルカレートナーは、黒以外のフルカレートナーの場合に透過性が劣る傾向にある。

【0013】また、本発明のフルカレートナーに使用される離型剤として、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、エチレン酢酸ビニルワックス、塩素化ポリエチレンワックス、シリコンワックス、アミド系ワックス、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、多価アルコールエステル等が挙げられる。上述の流動性向上剤の使用量は、フルカレートナーの結着剤である樹脂に対して、0.1~6重量%であり、特に好ましくは0.5~5重量%である。本発明では、離型剤が0.1重量%未満のフルカレートナーは、ヒートロール（オイル塗布及びオイルレス）との離型性が劣る傾向にある。逆に

離型剤が6重量%を超えるフルカレートナーは、透明性、発色性が劣る傾向にある。

【0014】また、本発明のフルカレートナーに使用される流動性向上剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウムチタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ藻土、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。流動性向上剤の使用量は、フルカレートナーの結着剤である樹脂に対して0.01~2重量%であり、特に好ましくは0.02~1重量%である。流動性向上剤が0.01重量%未満のフルカレートナーは、ブロッキング性が劣る傾向にある。逆に2重量%を超えるフルカレートナーは発色性が劣る傾向にある。

【0015】また、本発明のフルカレートナーは、樹脂及びその他添加剤をプレミキシングし、その混合物を熔融混練、冷却、粗粉碎、そして微粉碎、分級、後処理工程等を行って得られる。プレミキシング工程では、混合物が融着を起こさない程度の温度（室温~60℃程度）で実施することが重要である。熔融混練時の温度は、樹脂の軟化温度周辺に内容物の温度をコントロールすることが重要であり、（軟化温度-10℃）≤内容物の温度≤（軟化温度+20℃）の範囲にコントロールすることが好ましい。冷却工程においては、フルカレートナー塊を容易に粗粉碎できる程度まで冷却する必要がある。フルカレートナー塊を30℃以下まで冷却することが好ましい。微粉碎工程においては、粗粉碎物を数平均粒径が10μm以下まで粉碎することが好ましい。さらにこの微粉碎工程においては3μm以下のフルカレートナー粒子を全体の5%未満に抑えることが重要である。そして、分級工程においては、フルカレートナー粒子の数平均粒径を5~8μmに調整することが重要である。また、後処理工程は、フルカレートナーの表面処理を行う工程であり、フルカレートナーの粒径が異なることが重要である。

【0016】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

〔樹脂製造例〕表1~4に示した仕込み組成に従ってモノマーを計量し、蒸留塔を有する加圧可能な反応容器に投入した。さらに、全酸成分に対して、触媒である三酸化アンチモンを500ppm、酢酸亜鉛2水和物を300ppm、それぞれ計量して添加し、窒素で3.0Kg/cm<sup>2</sup>に加圧した後、内温を260℃、攪拌回転数200rpmに保ち、3時間エステル化反応を行い、系外に水を取り出した。反応系内を15分かけて大気圧にもどした後、さらに30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温を220℃に保ち、エチレングリコールを系外に取り

出して縮合反応を行い、所定の軟化温度であることを確認した後、溶融した樹脂を系外に取り出して冷却し、粉碎機にかけ粒径3mm以下にして、水分率（カールフィッシャーによる測定）が0.5%未満である透明なポリエステル樹脂1～14を得た。

【0017】得られた各樹脂の組成分析結果及び樹脂物性値を表1～4に併記した。尚、本発明において、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は、示差走査熱量計を用いて、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定したときのチャートのベースラインとガラス転移温度近傍の吸熱カーブの接線の交点の

温度を示す。同様に、軟化温度はフローテスター（「CF T-500」島津製作所（株）製）を用いて $1\text{mm}\phi\times 10\text{mm}$ のノズル、荷重 $30\text{Kf}$ 、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の等速昇温下で測定したとき、サンプル $1.0\text{g}$ 中の $1/2$ が流出した温度を示す。酸価に関しては、 $\text{KOH}$ 溶液による滴定法により測定した。 $M_w/M_n$ 等の分子量データは、テトラヒドロフランを移動相の溶媒として東ソー製GPC HCL-8200により測定した。

【0018】

【表1】

| 樹脂製造例の番号              |                              |                          | 1            | 2            | 3            | 4            |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 仕<br>込<br>み<br>組<br>成 | 2価カルボン酸<br>(モル部)             | テレフタル酸<br>イソフタル酸         | 70<br>30     | 60<br>40     | 50<br>50     | 50<br>50     |
|                       | 3価以上の化合物<br>(モル部)            | 無水トリメリット酸<br>トリメチロール酸    | —<br>—       | —<br>—       | —<br>—       | —<br>—       |
|                       | 脂肪族ジオール<br>(モル部)             | エチレングリコール<br>ネオペンチルグリコール | 120<br>—     | 120<br>—     | 120<br>—     | 120<br>—     |
| 樹<br>脂<br>組<br>成      | 2価カルボン酸<br>(モル部)             | テレフタル酸<br>イソフタル酸         | 70.1<br>29.9 | 60.2<br>39.8 | 49.8<br>50.2 | 50.3<br>49.7 |
|                       | 3価以上の化合物<br>(モル部)            | トリメリット酸<br>トリメチロール酸      | —<br>—       | —<br>—       | —<br>—       | —<br>—       |
|                       | 脂肪族ジオール<br>(モル部)             | エチレングリコール<br>ネオペンチルグリコール | 104<br>—     | 102<br>—     | 101<br>—     | 101<br>—     |
| 樹脂特性                  | $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) |                          | 50.0         | 52.0         | 54.2         | 62.0         |
|                       | 軟化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )  |                          | 95           | 100          | 105          | 120          |
|                       | 酸価 ( $\text{mg KOH/g}$ )     |                          | 4.0          | 3.1          | 2.3          | 1.2          |
|                       | 分子量 $M_w$                    |                          | 5,000        | 7,000        | 9,000        | 11,000       |
|                       | 分子量分布 $M_w/M_n$              |                          | 1.8          | 2.0          | 2.1          | 2.1          |

【表2】

| 樹脂製造例の番号              |                                     |             | 5      | 6      | 7      | 8      |
|-----------------------|-------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| 仕<br>込<br>み<br>組<br>成 | 2価カルボン酸<br>(モル部)                    | テレフタル酸      | 40     | 50     | 50     | 80     |
|                       |                                     | イソフタル酸      | 60     | 47     | 50     | 20     |
|                       | 3価以上の化合物<br>(モル部)                   | 無水トリメリット酸   | -      | 3      | -      | -      |
|                       |                                     | トリメテロールアミン  | -      | -      | 3      | 3      |
|                       | 脂肪族ジオール<br>(モル部)                    | エチレングリコール   | 120    | 120    | 60     | 60     |
|                       |                                     | ネオペンチルグリコール | -      | -      | 60     | 60     |
| 樹<br>脂<br>組<br>成      | 2価カルボン酸<br>(モル部)                    | テレフタル酸      | 39.8   | 50.4   | 50.2   | 79.1   |
|                       |                                     | イソフタル酸      | 60.2   | 46.4   | 49.8   | 20.9   |
|                       | 3価以上の化合物<br>(モル部)                   | トリメリット酸     | -      | 3.2    | -      | -      |
|                       |                                     | トリメテロールアミン  | -      | -      | 2.8    | 2.7    |
|                       | 脂肪族ジオール<br>(モル部)                    | エチレングリコール   | 100.2  | 101    | 40.1   | 41.1   |
|                       |                                     | ネオペンチルグリコール | -      | -      | 58.1   | 57.1   |
| 樹脂特性                  | T <sub>g</sub> (°C)                 |             | 64.5   | 66.0   | 68.0   | 70.0   |
|                       | 軟化温度 (°C)                           |             | 130    | 140    | 143    | 150    |
|                       | 酸価 (mg KOH/g)                       |             | 1.0    | 3.2    | 1.0    | 1.0    |
|                       | 分子量M <sub>w</sub>                   |             | 14,500 | 18,000 | 19,200 | 23,600 |
|                       | 分子量分布M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |             | 2.5    | 3.1    | 3.3    | 3.5    |

【表3】

| 樹脂製造例の番号              |                   |                             | 9            | 10           | 11          | 12           |
|-----------------------|-------------------|-----------------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| 仕<br>込<br>み<br>組<br>成 | 2価カルボン酸<br>(モル部)  | テレフタル酸<br>イソフタル酸            | 75<br>20     | 80<br>10     | 100<br>-    | 30<br>70     |
|                       | 3価以上の化合物<br>(モル部) | 無水トリメリット酸<br>トリメチロールプロパン    | 5<br>-       | 10<br>-      | -<br>-      | -<br>-       |
|                       | 脂肪族ジオール<br>(モル部)  | 1,4-ブタンジオール<br>1,6-ヘキサンジオール | 55<br>65     | 55<br>65     | 50<br>-     | 120<br>-     |
|                       | 芳香族ジオール<br>(モル部)  | BPP<br>BPE                  | -<br>-       | -<br>-       | 50<br>10    | -<br>-       |
| 樹<br>脂<br>組<br>成      | 2価カルボン酸<br>(モル部)  | テレフタル酸<br>イソフタル酸            | 74.8<br>20.1 | 80.4<br>9.8  | 100<br>-    | 29.1<br>70.9 |
|                       | 3価以上の化合物<br>(モル部) | トリメリット酸<br>トリメチロールプロパン      | 5.1<br>-     | 9.8<br>-     | -<br>-      | -<br>-       |
|                       | 脂肪族ジオール<br>(モル部)  | 1,4-ブタンジオール<br>1,6-ヘキサンジオール | 36.5<br>64.8 | 43.5<br>63.5 | 45.1<br>-   | 107<br>-     |
|                       | 芳香族ジオール<br>(モル部)  | BPP *1<br>BPE *2            | -<br>-       | -<br>-       | 50.1<br>9.8 | -<br>-       |
| 樹<br>脂<br>特<br>性      | Tg (°C)           |                             | 57.2         | 55.8         | 52.0        | 43.0         |
|                       | 軟化温度 (°C)         |                             | 107          | 109          | 95          | 80           |
|                       | 酸価 (mg KOH/g)     |                             | 9.7          | 14.5         | 7.4         | 18           |
|                       | 分子量Mw             |                             | 24,000       | 33,600       | 4,000       | 3,000        |
|                       | 分子量分布Mw/Mn        |                             | 4.5          | 8.0          | 1.5         | 1.2          |

表中の記号 \*1 BPP:ポリオキシプロピレン(2,3)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

\*2 BPE:ポリオキシエチレン(2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

【表4】



| 樹脂製造例の番号              |                   |                          | 13           | 14        |
|-----------------------|-------------------|--------------------------|--------------|-----------|
| 仕<br>込<br>み<br>組<br>成 | 2価カルボン酸<br>(モル部)  | テレフタル酸<br>イソフタル酸         | 60<br>40     | 60<br>-   |
|                       | 3価以上の化合物<br>(モル部) | 無水トリメリット酸                | -            | 40<br>-   |
|                       | 脂肪族ジオール<br>(モル部)  | エチレングリコール<br>ネオペンチルグリコール | 20<br>100    | 60<br>100 |
| 樹<br>脂<br>組<br>成      | 2価カルボン酸<br>(モル部)  | テレフタル酸<br>イソフタル酸         | 59.1<br>60.9 | 58.0<br>- |
|                       | 3価以上の化合物<br>(モル部) | トリメリット酸                  | -            | 42.0      |
|                       | 脂肪族ジオール<br>(モル部)  | エチレングリコール<br>ネオペンチルグリコール | 1.0<br>99.9  | 56<br>95  |
| 樹<br>脂<br>特<br>性      | Tg (°C)           |                          | 75.0         | 52.0      |
|                       | 軟化温度 (°C)         |                          | 170          | 140       |
|                       | 酸価 (mg KOH/g)     |                          | 0.3          | 24.0      |
|                       | 分子量Mw             |                          | 38,000       | 153,000   |
|                       | 分子量分布Mw/Mn        |                          | 2.5          | 60.0      |

【0019】尚、表3、4からわかるように、ポリエステル樹脂11は、脂肪族ジオール成分量が少なく、分子量が小さく、分子量分布も小さい。ポリエステル樹脂12は、ガラス転移温度および軟化温度が低く、酸化が大きく、分子量および分子量分布が小さい。ポリエステル樹脂13は、ガラス転移温度および軟化温度が高い。ポリエステル樹脂14は、3価以上の多価化合物成分が多く、酸化が大きいものである。

【0020】上述した樹脂製造例で得られたポリエステル樹脂1～10について、それぞれ下記の方法によりフルカレートナーA～Jを得た。樹脂製造例において得られたそれぞれの樹脂について、100重量部計量し、フタロシアニンプルーC.I.P.B.15（大日精化社製）を5重量部、E-85（オリエント化学社製）を2重量部、ポリプロピレンワックスビスコール660P（三洋化成社製）を1重量部を加えて混合し、ヘンシェルミキサーを用いて、内温を40℃に保ちながらプレミキシングを30分間行った。そして、2軸のミキサー（栗本鉄工所社製インターナルミキサー）を用い、混練内温度を樹脂の軟化温度となるように調整しながら、混合物を30分間熔融混練した。得られたフルカレートナー塊を間接冷却し、粗粉碎、微粉碎、そして分級を行いフルカレートナ

一粒子を得た。次いで得られたフルカレートナー粒子100重量部に対して疎水性シリカ（「アエロジルR-972」日本アエロジル社製）0.4重量部をヘンジェルミキサーを用いて付着させ、最終的に数平均粒径が7 $\mu$ m、3 $\mu$ m以下の粒子が0.3重量%であるフルカレートナーを得た。

【0021】こうして得られたフルカレートナーA～Jの各フルカレートナーについて、定着性、耐ブロッキング性、耐久性、耐湿性、発色性を評価した。各特性の評価方法および評価基準は次の通りである。

#### （1）定着性

温度が自由に可変可能で、印刷速度が20枚/分で、定着部にシリコンオイルを塗布してあるフルカラーの非磁性プリンターを用いて評価した。定着性の判断基準は以下の通りとした。

◎：定着部の温度が110℃以下で紙に定着した優れたフルカレートナー

○：定着部の温度が120℃以下で紙に定着した良好なフルカレートナー

△：定着部の温度が130℃以下で紙に定着した実用上使用可能なフルカレートナー

×：定着部の温度が140℃以上で紙に定着する使用不

## 可能なフルカラートナー

## (2) 耐ブロッキング性

サンプルを約5g秤量しサンプル瓶に投入して、これを50℃に保温された乾燥機に約24時間放置し、フルカラートナーの凝集程度を評価して耐ブロッキング性の指標とした。評価基準は以下の通りとした。

◎：サンプル瓶を逆さにするだけで分散した優れたフルカラートナー

○：サンプル瓶を逆さにし2～3回叩くと分散した良好なフルカラートナー

△：サンプル瓶を逆さにし4～5回叩くと分散した使用可能なフルカラートナー

×：サンプル瓶を逆さにし7回以上叩くと分散する使用不可能なフルカラートナー

## (3) 耐久性

上記定着性試験で使用したフルカラーの非磁性プリンターを用い、長時間に渡り連続印刷し、帯電ユニットにあるブレードにフルカラートナーが付着した時間を指標とした。

◎：付着する迄の時間が10時間以上の優れたフルカラートナー

○：付着する迄の時間が8時間以上10時間未満の良好なフルカラートナー

△：付着する迄の時間が6時間以上8時間未満の使用可能なフルカラートナー

×：付着時間が6時間未満の使用不可能なフルカラートナー

## ナー

## (4) 耐湿性

上記定着性試験で使用したフルカラーの非磁性プリンターを用い、20枚印刷後の画像濃度において、20℃×60%時の画像濃度D1と30℃×85%時の画像濃度D2を比較して、その変化率 $[(D1-D2)/D1 \times 100]$ を指標とした。

◎：変化率が3%未満の優れたフルカラートナー

○：変化率が3～7%未満の良好なフルカラートナー

△：変化率が7～10%未満の使用可能なフルカラートナー

×：変化率が10%以上の使用不可能なフルカラートナー

## (5) 発色性

定着性試験で使用したフルカラーの非磁性プリンターを用い、OHPシートを用いて印刷して透過率を測定し、その値を指標とした。

◎：透過率が60%以上の優れたフルカラートナー

○：透過率が50%～60%未満の良好なフルカラートナー

△：透過率が40%～50%未満の使用可能なフルカラートナー

×：透過率が40%未満の使用不可能なフルカラートナー

【0022】各評価結果を表5、6に示した。

【表5】

|            | A | B | C | D | E |
|------------|---|---|---|---|---|
| ポリエステル樹脂番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 定着性        | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 耐ブロッキング性   | △ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 耐久性        | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 耐湿性        | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 発色性        | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

【表6】

|            | F | G | H | I | J  |
|------------|---|---|---|---|----|
| ポリエステル樹脂番号 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 定着性        | ○ | ○ | △ | ◎ | ◎  |
| 耐ブロッキング性   | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○  |
| 耐久性        | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○  |
| 耐湿性        | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △  |
| 発色性        | ○ | ○ | △ | ○ | △  |

【0023】表5、6から分かるように、フルカラートナーAは、定着性、耐湿性、発色性に優れ、耐久性と耐ブロッキング性についてはやや劣るが使用可能レベルであった。フルカラートナーBは、定着性、耐湿性、発色性に優れ、耐久性と耐ブロッキング性については良好であった。フルカラートナーCは、定着性、耐湿性、発色性、そして耐久性に優れ、耐ブロッキング性については良好であった。フルカラートナーDとEは、定着性、耐湿性、発色性、耐久性、そして耐ブロッキング性が良好であった。フルカラートナーFとGは、耐ブロッキング性、耐久性、そして耐湿性に優れ、定着性と発色性は良好であった。フルカラートナーHは、耐ブロッキング性、耐久性、そして耐湿性に優れ、定着性と発色性はや

や劣ったが使用可能レベルであった。フルカラートナーIは、定着性が優れ、耐ブロッキング性、耐久性、耐湿性、そして発色性が良好であった。フルカラートナーJは、定着性が優れ、耐ブロッキング性と耐久性が良好であり、耐湿性と発色性がやや劣ったが使用可能レベルであった。

【0024】〔比較例〕上記樹脂製造例で得られたポリエステル樹脂11～14を用いて、上記実施例と同一の条件でフルカラートナーCA～CDを得、同様に、各フルカラートナー特性の評価を行った。その結果を表7に示す。

【表7】

|            | CA | CB | CC | CD |
|------------|----|----|----|----|
| ポリエステル樹脂番号 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 定着性        | ◎  | ◎  | ×  | ○  |
| 耐ブロッキング性   | △  | ×  | ◎  | △  |
| 耐久性        | ×  | ×  | ◎  | △  |
| 耐湿性        | ○  | ×  | ◎  | ×  |
| 発色性        | ◎  | ◎  | ×  | ×  |

表7から分かるように、フルカラートナーCAは、定着性と発色性が優れ、耐湿性が良好であり、耐ブロッキング性がやや劣り使用可能レベルであったが、耐久性が不良であり使用不可能であった。フルカラートナーCBは、定着性と発色性が優れるものの、耐湿性、耐ブロ

ッキング性、そして耐久性が不良であり使用不可能であった。フルカラートナーCCは、耐湿性、耐ブロッキング性、そして耐久性が優れていたが、定着性と発色性が不良であり使用不可能であった。フルカラートナーCDは、定着性が良好であり、耐ブロッキング性と耐久性に

ついてはやや劣っていて使用は可能であったが、耐湿性と発色性が不良であり使用不可能であった。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】本発明の特定のポリエステル樹脂を使用

したフルカートナーは、定着性、耐ブロッキング性、耐久性、耐湿性、そして発色性が良好となる。このことは、産業上発展に大きく貢献するものである。